

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-195371

(43)Date of publication of application : 21.07.1999

(51)Int.Cl.

H01J 1/30
H01J 9/02

(21)Application number : 10-097966

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.1998

(72)Inventor : KUROKAWA HIDEO
SHIRATORI TETSUYA
SATO TOSHIFUMI
DEGUCHI MASAHIRO
KITAHATA MAKOTO

(30)Priority

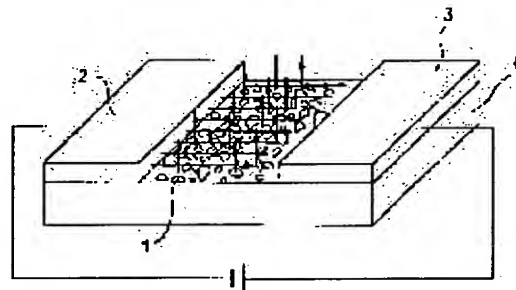
Priority number : 09 90660	Priority date : 09.04.1997	Priority country : JP
09230587	27.08.1997	
09298271	30.10.1997	JP
		JP

(54) ELECTRON EMITTING ELEMENT, AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electron emitting element of high stability capable of efficiently emitting electrons by providing plural electron emitting parts comprising particles or aggregates of particles in spots.

SOLUTION: In an electron emitting element, at least two electrodes 2, 3 disposed at a specified interval from each other in the horizontal direction, and plural electron emitting parts 1 dispersed between the electrodes 2, 3 are provided. Otherwise, in the electron emitting element, at least two electrodes 2, 3 disposed at a specified interval, a conductive layer disposed between the electrodes 2, 3 to be electrically connected to the electrodes 2, 3, and plural electron emitting parts 1 dispersed on the surface of the conductive layer between the electrodes 2, 3 are provided. Each of the electron emitting part 1 is composed of particles of specified material, or an aggregate of the particles. Favorably, the electron emitting part 1 is composed using diamond particles or an aggregate of diamond particles. As a treatment process to control surface structure of the diamond particles is executed, electron emission efficiency is improved.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-195371

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int. Cl. ⁶

H01J 1/30
9/02

識別記号

F I

H01J 1/30
9/02

E
E

審査請求 未請求 請求項の数55 O L (全21頁)

(21) 出願番号 特願平10-97966

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月9日

(31) 優先権主張番号 特願平9-90660

(32) 優先日 平9(1997) 4月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-230587

(32) 優先日 平9(1997) 8月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-298271

(32) 優先日 平9(1997) 10月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 黒川 英雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 白鳥 哲也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 佐藤 利文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

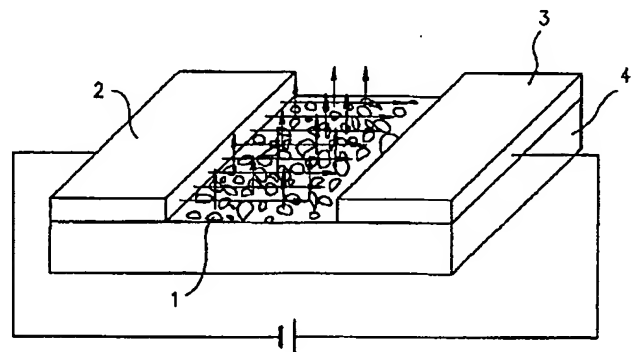
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子放出素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒子或いは粒子の凝集体からなる複数個の電子放出部を点在させることにより、効率的に電子を放出できる安定性の高い電子放出素子を提供する。

【解決手段】 電子放出素子において、少なくとも2つ以上の水平方向に一定間隔を隔てて配置された電極と、これらの電極の間に分散して配置された複数の電子放出部と、を設ける。或いは、電子放出素子において、所定の間隔を隔てて配置された少なくとも2つ以上の電極と、これらの電極に電気的に接続して電極間に配置された導電層と、これらの電極の間に相当する導電層の表面に分散して配置された複数個の電子放出部と、を設ける。上記の電子放出部の各々は、所定の材料の粒子或いはその粒子の凝集体から構成する。好ましくは、ダイヤモンド粒子或いはダイヤモンド粒子の凝集体を使用して電子放出部を構成する。また、ダイヤモンド粒子の表面構造を制御する処理プロセスを実施すると、電子の放出効率が向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水平方向に所定の間隔を隔てて配置された1対の電極と、

該1対の電極の間に分散されて配置されている複数の電子放出部と、を備える、電子放出素子。

【請求項2】 絶縁性表面を有する基板をさらに備えており、前記1対の電極及び前記複数の電子放出部は、該基板の該絶縁性表面の上に配置されている、請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項3】 前記1対の電極間に発生する横方向電界によって、電子が一方の電極から他方の電極へ向けて、前記複数の電子放出部を介してホッピングするように移動する、請求項2に記載の電子放出素子。

【請求項4】 前記1対の電極の間に配置され且つ該1対の電極に電気的に接続されている導電層をさらに備えており、前記複数の電子放出部は該導電層の上に配置されている、請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項5】 前記1対の電極は、前記導電層の端部の一部領域として設けられている、請求項4に記載の電子放出素子。

【請求項6】 前記1対の電極と前記導電層とは異なる材料から構成されている、請求項4に記載の電子放出素子。

【請求項7】 前記導電層の内部を面内方向に流れる電流によって、電子が一方の電極から他方の電極へ向けて移動する、請求項4に記載の電子放出素子。

【請求項8】 前記導電層の内部を面内方向に前記電流が流れるときに該導電層が加熱される、請求項4に記載の電子放出素子。

【請求項9】 前記導電層の内部を面内方向に流れる前記電流の量を制御することによって、電子放出量を変調する、請求項4に記載の電子放出素子。

【請求項10】 前記複数の電子放出部の分散密度が、約 1×10^9 個/ cm^2 以上である、請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項11】 前記複数の電子放出部が、お互いに接触することなく孤立している、請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項12】 前記複数の電子放出部の各々が、所定の材料の粒子或いは該粒子の凝集体から構成されている、請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項13】 前記複数の電子放出部の各々を構成する前記粒子の平均粒径が、約 $10 \mu\text{m}$ 以下である、請求項12に記載の電子放出素子。

【請求項14】 前記所定の材料が、ダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料である、請求項12に記載の電子放出素子。

【請求項15】 ダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料の最表面原子が水素原子との結合によって終端された構造を含む、請求項14に記載の電子放出

素子。

【請求項16】 前記最表面原子と結合した前記水素原子の量が、約 1×10^{16} 個/ cm^2 以上である、請求項15に記載の電子放出素子。

【請求項17】 前記ダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料が結晶欠陥を有する、請求項14に記載の電子放出素子。

【請求項18】 前記結晶欠陥の密度が、約 1×10^{13} 個/ cm^3 以上である、請求項17に記載の電子放出素子。

【請求項19】 前記ダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料が、約10体積%より少ない非ダイヤモンド成分を有する、請求項14に記載の電子放出素子。

【請求項20】 前記所定の材料の粒子が、気相合成法で合成されたダイヤモンド膜を粉砕して作製されたダイヤモンド粒子である、請求項12に記載の電子放出素子。

【請求項21】 前記気相合成法がプラズマジェットCVD法である、請求項20に記載の電子放出素子。

【請求項22】 前記導電層が、金属層或いはn型半導体層である、請求項4に記載の電子放出素子。

【請求項23】 前記導電層の厚さが約 100nm 以下である、請求項4に記載の電子放出素子。

【請求項24】 前記導電層の電気抵抗値が、前記電子放出部の電気抵抗値よりも高い、請求項4に記載の電子放出素子。

【請求項25】 複数の電子放出素子が、各々への入力信号に応じて電子を放出するように所定のパターンに配列されていて、

該複数の電子放出素子の各々が請求項1に記載の素子である、電子放出源。

【請求項26】 互いに電気的に絶縁された複数の第1方向配線と、互いに電気的に絶縁された複数の第2方向配線と、をさらに備えており、該複数の第1方向配線及び該複数の第2方向配線がお互いに直交する方向に配置されていて、該第1方向配線と該第2方向配線との各交差点の近傍に、前記電子放出素子がそれぞれ配置されている、請求項25に記載の電子放出源。

【請求項27】 電子放出源と、該電子放出源から放出された電子に照射されて画像を形成する画像形成部材と、を備えており、該電子放出源が請求項25に記載の電子放出源である、画像表示装置。

【請求項28】 水平方向に所定の間隔を隔てて1対の電極を配置する電極形成工程と、該1対の電極の間に複数の電子放出部を分散して配置する分散配置工程と、を包含する、電子放出素子の製造方法。

【請求項29】 絶縁性表面を有する基板を設ける工程

をさらに含み、前記 1 対の電極及び前記複数の電子放出部を該基板の該絶縁性表面の上に配置する、請求項 2 8 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 0】 前記 1 対の電極の間に該 1 対の電極に電氣的に接続されている導電層を設ける工程をさらに含み、前記複数の電子放出部を該導電層の上に配置する、請求項 2 8 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 1】 前記 1 対の電極を前記導電層の端部の一部領域として設ける、請求項 3 0 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 2】 前記 1 対の電極と前記導電層とを異なる材料から構成する、請求項 3 0 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 3】 前記分散配置工程は、所定の材料の粒子或いは該粒子の凝集体を、前記複数の電子放出部として分散して配置する工程を含む、請求項 2 8 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 4】 前記分散配置工程は、前記所定の材料の粒子を分散させた溶液或いは溶媒の塗布工程と、該溶液或いは溶媒の除去工程と、を含む、請求項 3 3 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 5】 前記分散配置工程は、前記所定の材料の粒子を分散させた溶液或いは溶媒中での超音波振動印加工程を含む、請求項 3 3 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 6】 前記所定の材料がダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料である、請求項 3 3 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 7】 前記分散配置工程は、ダイヤモンド粒子を分散させた溶液を用いて該ダイヤモンド粒子を分布させる分布工程を含む、請求項 3 6 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 8】 前記分布工程は、前記ダイヤモンド粒子を分散させた前記溶液中での超音波振動印加工程を含む、請求項 3 7 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 9】 前記溶液中に分散される前記ダイヤモンド粒子の量が、溶液 1 リットル当たり約 0. 0 1 g 以上約 1 0 0 g 以下である、請求項 3 7 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 4 0】 前記溶液中に分散される前記ダイヤモンド粒子の数が、溶液 1 リットル当たり約 1×10^6 個以上約 1×10^9 個以下である、請求項 3 7 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 4 1】 前記ダイヤモンド粒子を分散させた前記溶液の pH 値が約 7 以下である、請求項 3 7 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 4 2】 前記ダイヤモンド粒子を分散させた前記溶液が少なくともフッ素原子を含む、請求項 3 7 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 4 3】 前記ダイヤモンド粒子を分散させた前

記溶液が少なくともフッ化水素酸或いはフッ化アンモニウムを含む、請求項 3 7 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 4 4】 前記ダイヤモンド粒子の最表面原子に水素原子を結合させる水素結合工程をさらに包含する、請求項 3 6 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 4 5】 前記水素結合工程では、水素ガスを含む雰囲気中で約 6 0 0 °C 以上に加熱処理されたダイヤモンド粒子が用いられる、請求項 4 4 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 4 6】 前記水素結合工程は、水素を含む雰囲気中における 6 0 0 °C 以上での前記ダイヤモンド粒子の加熱工程或いは紫外線光照射工程を含む、請求項 4 4 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 4 7】 前記水素結合工程は、前記ダイヤモンド粒子の温度が約 3 0 0 °C 以上である状態で、該ダイヤモンド粒子を少なくとも水素を含むプラズマに曝す工程を含む、請求項 4 4 に記載の電子放出素子の形成方法。

【請求項 4 8】 前記ダイヤモンド粒子に結晶欠陥を導入する欠陥導入工程をさらに包含する、請求項 3 6 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 4 9】 前記欠陥導入工程では、加速した粒子による表面の照射処理を施されたダイヤモンド粒子が用いられる、請求項 4 8 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 5 0】 前記欠陥導入工程は、前記ダイヤモンド粒子に加速原子を照射する工程を含む、請求項 4 8 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 5 1】 前記分布されたダイヤモンド粒子の上にダイヤモンドを追成長させる追成長工程をさらに含む、請求項 3 6 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 5 2】 前記追成長工程ではダイヤモンドの気相合成プロセスを使用する、請求項 5 1 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 5 3】 複数の電子放出素子を、各々への入力信号に応じて電子を放出するように所定のパターンに配列する工程を含む、

該複数の電子放出素子の各々を請求項 2 8 に記載の製造方法によって形成する、電子放出源の製造方法。

【請求項 5 4】 互いに電氣的に絶縁された複数の第 1 方向配線と互いに電氣的に絶縁された複数の第 2 方向配線とを、該複数の第 1 方向配線及び該複数の第 2 方向配線がお互いに直交する方向に配置する工程と、該第 1 方向配線と該第 2 方向配線との各交差点の近傍に、前記電子放出素子をそれぞれ配置する工程と、を含む、請求項 5 3 に記載の電子放出源の製造方法。

【請求項 5 5】 電子放出源を構成する工程と、該電子放出源から放出された電子に照射されて画像を形成する画像形成部材を、該電子放出源に対して所定の位置関係に配置する工程と、を包含しており、

該電子放出源を請求項53に記載の製造方法で構成する、画像表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子を放出する電子放出素子及びその製造方法に関し、特に、ダイヤモンド粒子を用いて形成される電子放出素子及びその製造方法に関する。また、本発明は、上記のような電子放出素子を複数個使用して構成される電子放出源、及びそれを利用した画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高精細な薄型ディスプレイ用の電子銃に代わる電子線源や、高速動作が可能な微小真空デバイスの電子源として、ミクロンサイズの微小電子放出素子が注目されている。このような電子放出素子には様々なタイプがあるが、一般的には、電界放出形(FE型)、トンネル注入型(MIM型或いはMIS型)、或いは表面伝導型(SEE型)などが報告されている。

【0003】FE型の電子放出素子では、ゲート電極に電圧をかけて電子放出部分に電界を印加することにより、シリコン(Si)やモリブデン(Mo)で作製されたコーン状の突起部分から電子を放出させる。MIM型或いはMIS型の電子放出素子では、金属、絶縁体層、半導体層等を含む積層構造を形成し、金属層の側より電子をトンネル効果を利用して絶縁体層に注入・通過させて、電子放出部より外部に取り出す。また、SEE型の電子放出素子では、基板上に形成された薄膜の面内方向に電流を流して、予め形成された電子放出部(一般的には、薄膜の通電領域中に存在する微細な亀裂部分)から、電子を放出させる。

【0004】これらの素子構造は何れも、微細加工技術を用いることによって、構成の小型化及び集積化を図ることができるなどの特徴を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、一般的に、電子放出素子の電子放出部の材料は、(1)比較的小さな電界で電子を放出し易い(すなわち、効率的な電子放出が可能である)、(2)得られる電流の安定性が良い、(3)電子放出特性の経時変化が小さい、などの特性を有することが要求される。

【0006】しかし、これまでに報告されている前述のような従来技術による電子放出素子は、その動作特性の電子放出部の形状に対する依存性や経時変化が大きいという課題を有している。

【0007】また、従来技術によれば、再現性良く電子放出素子を作製することが困難であり、その動作特性の制御が、非常に困難である。

【0008】以上のようなことから、従来技術における電子放出素子の構成、或いはそれに含まれる電子放出部の構造や材料は、要求される特性を十分に満たすもので

あるとは言えない。

【0009】本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、その目的は、(1)粒子或いは粒子の凝集体からなる複数個の電子放出部を点在させることにより、効率的に電子を放出できる安定性の高い電子放出素子を提供すること、(2)上記のような電子放出素子を複数個配置することにより、高効率な電子放出源及びそれを用いた画像表示装置を提供すること、

(3)特に、電子放出部材としてダイヤモンドの粒子を用いることで、より効率的に電子を放出できる電子放出素子及び電子放出源を提供すること、(4)上記のような効率的に電子を放出できる電子放出素子を複数個配置した電子放出源と画像形成部材とから構成された画像表示装置を提供し、明るく安定な画像を表示するフラットディスプレイを提供すること、(5)本発明に係る電子放出素子にて電子放出部として用いられるダイヤモンド粒子に対する重要な作製プロセスを、容易且つ合理的に実施できる製造方法を提供すること、及び(6)ダイヤモンドを均一に分布させる工程を実施することにより、安定して動作する電子放出部を有する電子放出素子を、大面積に渡って容易に且つ再現性良く作成できる電子放出素子の製造方法を提供すること、である。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の電子放出素子は、水平方向に所定の間隔を隔てて配置された1対の電極と、該1対の電極の間に分散されて配置されている複数の電子放出部と、を備えており、そのことによって上記の目的が達成される。

【0011】ある実施形態では、上記の電子放出素子は絶縁性表面を有する基板をさらに備えており、前記1対の電極及び前記複数の電子放出部は、該基板の該絶縁性表面の上に配置されている。具体的には、前記1対の電極間に発生する横方向電界によって、電子が一方の電極から他方の電極へ向けて、前記複数の電子放出部を介してホッピングするように移動する。

【0012】他の実施形態では、前記1対の電極の間に配置され且つ該1対の電極に電気的に接続されている導電層をさらに備えており、前記複数の電子放出部は該導電層の上に配置されている。

【0013】例えば、前記1対の電極は、前記導電層の端部の一部領域として設けられ得る。或いは、前記1対の電極と前記導電層とは異なる材料から構成され得る。何れの場合にも、前記導電層の内部を面内方向に流れる電流によって、電子が一方の電極から他方の電極へ向けて移動する。

【0014】前記導電層の内部を面内方向に前記電流が流れるときに、該導電層が加熱され得る。

【0015】前記導電層の内部を面内方向に流れる前記電流の量を制御することによって、電子放出量が変調され得る。

【0016】好ましくは、前記複数の電子放出部の分散密度が、約 1×10^9 個/ cm^2 以上である。

【0017】好ましくは、前記複数の電子放出部が、お互いに接触することなく孤立している。

【0018】前記複数の電子放出部の各々は、所定の材料の粒子或いは該粒子の凝集体から構成され得る。

【0019】好ましくは、前記複数の電子放出部の各々を構成する前記粒子の平均粒径が、約 $10 \mu\text{m}$ 以下である。

【0020】前記所定の材料は、ダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料であり得る。

【0021】ダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料の最表面原子は、水素原子との結合によって終端された構造を含み得る。好ましくは、前記最表面原子と結合した前記水素原子の量が、約 1×10^{15} 個/ cm^2 以上である。

【0022】前記ダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料は、結晶欠陥を有し得る。好ましくは、前記結晶欠陥の密度が、約 1×10^{13} 個/ cm^3 以上である。

【0023】前記ダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料は、約10体積%より少ない非ダイヤモンド成分を有し得る。

【0024】前記所定の材料の粒子は、気相合成法で合成されたダイヤモンド膜を粉碎して作製されたダイヤモンド粒子であり得る。例えば、前記気相合成法は、プラズマジェットCVD法である。

【0025】前記導電層は、金属層或いはn型半導体層であり得る。

【0026】好ましくは、前記導電層の厚さが約100nm以下である。

【0027】好ましくは、前記導電層の電気抵抗値が、前記電子放出部の電気抵抗値よりも高い。

【0028】本発明に従って提供される電子放出源は、複数の電子放出素子が、各々への入力信号に応じて電子を放出するように所定のパターンに配列されており、該複数の電子放出素子の各々が、上記のような特徴を有する素子であり、それにより、前述の目的が達成される。

【0029】好ましくは、上記の電子放出源は、互いに電氣的に絶縁された複数の第1方向配線と、互いに電氣的に絶縁された複数の第2方向配線と、をさらに備えており、該複数の第1方向配線及び該複数の第2方向配線がお互いに直交する方向に配置されていて、該第1方向配線と該第2方向配線との各交差点の近傍に、前記電子放出素子がそれぞれ配置されている。

【0030】本発明に従って提供される画像表示装置は、電子放出源と、該電子放出源から放出された電子に照射されて画像を形成する画像形成部材と、を備えており、該電子放出源が、上記のような特徴を有していて、それにより、前述の目的が達成される。

【0031】本発明の電子放出素子の製造方法は、水平方向に所定の間隔を隔てて1対の電極を配置する電極形成工程と、該1対の電極の間に複数の電子放出部を分散して配置する分散配置工程と、を包含しており、それにより、前述の目的が達成される。

【0032】ある実施形態では、上記の製造方法は絶縁性表面を有する基板を設ける工程をさらに含み、前記1対の電極及び前記複数の電子放出部を該基板の該絶縁性表面の上に配置する。

【0033】また、上記の製造方法は、前記1対の電極の間に該1対の電極に電氣的に接続されている導電層を設ける工程をさらに含み得て、前記複数の電子放出部を該導電層の上に配置する。

【0034】前記1対の電極は、前記導電層の端部の一部領域として設けられ得る。或いは、前記1対の電極と前記導電層とは、異なる材料から構成され得る。

【0035】前記分散配置工程は、所定の材料の粒子或いは該粒子の凝集体を、前記複数の電子放出部として分散して配置する工程を含み得る。

【0036】例えば、前記分散配置工程は、前記所定の材料の粒子を分散させた溶液或いは溶媒の塗布工程と、該溶液或いは溶媒の除去工程と、を含み得る。或いは、前記分散配置工程は、前記所定の材料の粒子を分散させた溶液或いは溶媒中での超音波振動印加工程を含み得る。

【0037】前記所定の材料は、ダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料であり得る。

【0038】その場合に、前記分散配置工程は、ダイヤモンド粒子を分散させた溶液を用いて該ダイヤモンド粒子を分布させる分布工程を含み得る。或いは、前記分布工程は、前記ダイヤモンド粒子を分散させた前記溶液中での超音波振動印加工程を含み得る。

【0039】好ましくは、前記溶液中に分散される前記ダイヤモンド粒子の量が、溶液1リットル当たり約0.01g以上約100g以下、或いは、前記溶液中に分散される前記ダイヤモンド粒子の数が、溶液1リットル当たり約 1×10^{16} 個以上約 1×10^{20} 個以下である。

【0040】好ましくは、前記ダイヤモンド粒子を分散させた前記溶液のpH値が約7以下である。

【0041】前記ダイヤモンド粒子を分散させた前記溶液は、少なくともフッ素原子を含み得る。或いは、前記ダイヤモンド粒子を分散させた前記溶液は、少なくともフッ化水素酸或いはフッ化アンモニウムを含み得る。

【0042】ある実施形態では、上記の製造方法は、前記ダイヤモンド粒子の最表面原子に水素原子を結合させる水素結合工程を、さらに包含する。

【0043】前記水素結合工程では、水素ガスを含む雰囲気中で約600℃以上に加熱処理されたダイヤモンド粒子が用いられ得る。或いは、前記水素結合工程は、水素を含む雰囲気中における600℃以上での前記ダイ

モンド粒子の加熱工程或いは紫外線光照射工程を含み得る。

【0044】或いは、前記水素結合工程は、前記ダイヤモンド粒子の温度が約300℃以上である状態で、該ダイヤモンド粒子を少なくとも水素を含むプラズマに曝す工程を含み得る。

【0045】ある実施形態では、上記の製造方法は、前記ダイヤモンド粒子に結晶欠陥を導入する欠陥導入工程をさらに包含する。

【0046】前記欠陥導入工程では、加速した粒子による表面の照射処理を施されたダイヤモンド粒子が用いられ得る。或いは、前記欠陥導入工程は、前記ダイヤモンド粒子に加速原子を照射する工程を含み得る。

【0047】ある実施形態では、上記の製造方法は、前記分布されたダイヤモンド粒子の上にダイヤモンドを追成長させる追成長工程をさらに含む。

【0048】前記追成長工程では、ダイヤモンドの気相合成プロセスを使用し得る。

【0049】本発明に従って提供される電子放出源の製造方法は、複数の電子放出素子を、各々への入力信号に応じて電子を放出するように所定のパターンに配列する工程を含み、該複数の電子放出素子の各々を、上記のような特徴を有する製造方法によって形成するものであり、それにより、前述の目的が達成される。

【0050】上記の電子放出源の製造方法は、互いに電氣的に絶縁された複数の第1方向配線と互いに電氣的に絶縁された複数の第2方向配線とを、該複数の第1方向配線及び該複数の第2方向配線がお互いに直交する方向に配置する工程と、該第1方向配線と該第2方向配線との各交差点の近傍に、前記電子放出素子をそれぞれ配置する工程と、を含む。

【0051】本発明に従って提供される画像表示装置の製造方法は、電子放出源を構成する工程と、該電子放出源から放出された電子に照射されて画像を形成する画像形成部材を、該電子放出源に対して所定の位置関係に配置する工程と、を包含しており、該電子放出源を、上記のような特徴を有する製造方法で構成し、それにより、前述の目的が達成される。

【0052】

【発明の実施の形態】以下に、添付の図面を参照しながら、本発明について説明する。なお、図面中で、対応する構成要素には同じ参照番号を付しており、重複する説明は省略することがある。

【0053】高効率な電子放出素子を実現するためには、電子の放出を容易にする素子構造の設計及び材料の選択が、重要な考慮事項になる。また、実用面からは、低価格で製造できることが望まれる。そこで、本発明では、粒子或いは粒子の凝集体を電子放出部として使用することにより、高効率で電子を放出し且つ面発光が可能であるような、容易に製造される電子放出素子を実現す

る。特に、電子放出部の構成材料(電子放出材)としてダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料

(粒子或いはその粒子の凝集体)を用いて、その表面状態を制御することにより、低い印加電力(消費電力)で多くの電子放出を実現する。

【0054】(第1の実施形態)本発明の電子放出素子の第1の基本構成によれば、少なくとも2つ以上の水平方向に一定間隔を隔てて配置された電極と、これらの電極の間に分散して配置された粒子或いは粒子の凝集体からなる複数の電子放出部と、が設けられる。図1Aは、そのような本発明の第1の基本構成に従ったある実施形態における電子放出素子の構成を、模式的に示す斜視図である。

【0055】具体的には、図1Aの構成では、絶縁性基板4の表面に、水平方向に一定間隔を隔てて2つの電極2及び3が配置されている。電極2及び3の間における絶縁性基板4の表面には、各々が粒子或いは粒子の凝集体からなる複数の電子放出部1が分散されている。電極2及び3の間にバイアス電圧を印加すると、電極2及び3の間に横方向の電界が生じ、この横方向電界の効果によって、電子は陰極2から陽極3に向けて、電子放出部1を介して(複数の電子放出部1の間をホッピングするようにして)、図1Aに水平方向の矢印で模式的に示すように移動する。個々の電子放出部1から放出された電子は、隣接する電子放出部1に向けて移動する間に、電極2及び3の間の横方向電界によって加速される。

【0056】さらに、この移動の過程で、ある電子放出部1から放出されて隣接する電子放出部1に到達した電子の一部は、到達時に例えば弾性散乱などによって、絶縁性基板4の表面から離れる方向に取り出される。図1Aでは、この取り出し方向を垂直方向の矢印で模式的に示しているが、必ずしも、常に絶縁性基板4の表面に実質的に垂直な方向に向かうわけではない。このとき、図1Bに示すように、絶縁性基板4に相対して第3の電極(引き出し電極)5を設けて、これに正のバイアス電圧を印加すると、電子の外部への取り出し方向が実質的に一方向に揃うとともに、取り出し効率が向上する。

【0057】図2は、図1Bの構成を例にとりて、本実施形態における電子放出素子の構成を模式的に示す断面図であり、特に電子放出部1の近傍を拡大している。さらに、この図2は、本実施形態(本発明の第1の基本構成)の電子放出素子における電子放出の概念を、模式的に表している。

【0058】すなわち、電極2及び3の間に電圧を印加することによって発生する電極2及び3の間の横方向電界の作用によって、陰極2から隣接する電子放出部1に向けて電子が放出される。電極2及び3の間の電圧は、必然的に、隣接する電子放出部1の間にも電界をもたらすので、ある電子放出部1に到達した電子は、さらに隣接する電子放出部1に向けて再び放出される。このよう

な放出動作を繰り返しながら、電子は陰極2から陽極3に向けて次第に移動していくが、その過程で一部の放出電子は、絶縁性基板4の表面から離れる方向に取り出される。

【0059】電子放出部1を粒子或いは粒子の凝集体で形成すると、電子放出部1を高密度で分散させることが可能となり、好ましい。また、電子放出部1の構成材料としては、仕事関数が小さく電子が放出されやすい材料が好ましく、例えば、ダイヤモンドのように負の電子親和力を示す材料の使用が挙げられる。

【0060】電極2及び3の間、及び／或いは引き出し電極5に印加されるバイアス電圧の大きさを制御すれば、適切な大きさの電界を隣接する電子放出部1の間に与えることができ、結果として放出される電子の数を制御することができる。また、電子放出部1の間を移動する電子の加速エネルギーや軌道を制御することも、可能である。電極2及び3の間に印加するバイアス電圧の好ましい値は、電極2及び3の間隔や電子放出部1の密度に依存するが、概ね200V以下である。

【0061】電子放出部1は、極めて狭い間隔で孤立して存在している。電子の放出（すなわち隣接する電子放出部1への移動）を効率よく行うためには、隣接する電子放出部1の間隔が狭いほど好ましく、できれば約0.1μmより小さいことが好ましい。実際に得られる電子放出部1の間隔は、電子放出部1を形成する粒子の大きさや密度に依存するが、例えば平均粒径が約0.01μmの粒子を使用する場合には、上記の好ましい間隔を得るためには、粒子密度（電子放出部1の分散密度）を約 1×10^{10} 個/cm²以上とすることが好ましい。

【0062】なお、電子放出部1の一部が電極2或いは3の表面に存在していても、本発明の効果には何の悪影響も及ぼされない。

【0063】電極の構成（組合せ）は、図1A及び図1Bに示すものに限られるわけではない。例えば、図3A及び図3Bに示すような棒状の電極（フォーカス電極）6を配置し、これに適切な電圧を印加すれば、放出される電子による電子ビームの絞り（フォーカス）の状態を調整することができる。

【0064】また、図4Aに示すような棒状の電極7a及び7bを電極2及び3に対向するように配置し、これらの電極7a及び7bを電源8a及び8bにそれぞれ接続する構成とすることも可能である。この構成において、電極7a及び7bへの負電圧の印加をお互いに独立して制御すれば、放出される電子による電子ビームの方向を制御或いは調整することができる。例えば、図4Bに示すように、電極7a及び7bの双方に負電圧を印加しなければ、電子ビーム9は、次第に広がるように発せられる。一方、図4Cに示すように、電極7a及び7bの双方に負電圧を印加すれば、電子ビーム9は、次第に集束するように発せられる。さらに、図4Dに示す例

は、電極7aには負電圧を印加せずに電極7bのみに負電圧を印加する場合であり、一方、図4Eに示す例は、電極7bには負電圧を印加せずに電極7aのみに負電圧を印加する場合である。これらの場合には、電極7a及び7bのうちで負電圧が印加されていない電極が存在する側に、電子ビーム9は傾いて集束される。

【0065】或いは、電極7a及び7bに正電圧を印加することによっても、上記に類似した電子ビームの制御が可能である。但し、その場合には、正電圧が印加されている電極7a或いは／及び7bに近付くように、電子ビームの方向や集束状態が制御される。

【0066】なお、図4A～図4Eには、先に説明した引き出し電極5や絞り調整用電極（フォーカス電極）6が描かれていないが、これらの電極5及び6の一方或いは双方をさらに設けることも、もちろん可能である。

【0067】さらに、これまでに説明した例では、電極2及び3のお互いに対向する面は直線的に形成されているが、図5Aに示す例では、電極2及び3のお互いに対向する面に、相対する凸部2a及び3aがそれぞれ複数個ずつほぼ等間隔で形成されている。或いは、図5Bに示すように、この凸部2a及び3aで挟まれている領域4aのみに、電子放出部1を分散してもよい。

【0068】このような対向する複数の凸部2a及び3aが設けられると、それらの凸部2a及び3aの近傍に電界が集中する傾向があるが、むしろそれによって、電界が電極2及び3の対向する側面の一部に過度に集中するのではなく、その全体に渡って均等に分散される。その結果、電子放出素子の中での電子放出状態が、均一化される。このような電子放出素子を、例えば画像表示装置に使用すれば、上記のような電子放出状態の均一化によって、表示される画像の輝度むらの低減などの効果が得られて、より高品質の画像を表示することが可能になる。

【0069】また、これまでに説明した例では、電極2及び3は絶縁性基板4の表面に直接に配置されているが、その代わりに、図6Aに示すように、絶縁層10を介して配置されても良い。或いは、図6Bに示すように、所定の間隔を隔てて1対の絶縁層10を絶縁性基板4の上に配置し、その上面及び対向する側面の表面に電極層12及び13を形成する構成としてもよい。さらに、この場合には、図6Cに示すように、一方の電極（図示される例では電極2）は絶縁性基板4の上にこれまでの例のように配置し、他方は、絶縁層10の上面及び側面に形成された電極層13としてもよい。

【0070】以上に説明したように、本実施形態の構成における電極構成（電極2及び3、及び、その他の目的で設けられる付加的な電極5或いは6）や電子放出部の配置は、様々な改変が可能である。

【0071】以上のような構成により電子の放出が実現されるが、より効率的な電子放出特性を得るためには、

電子放出部 1 の構成や材料として好適なものを選択することが重要である。

【0072】そこで、本発明では、点在する電子放出部 1 を、好ましくはダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料から構成する。ダイヤモンドは、広い禁制帯幅 (5.5 eV) を有する半導体材料であり、高硬度及び高熱伝導率を有する上に、耐摩耗性にすぐれ且つ化学的に不活性であるなど、電子放出材料として非常に適した性質を有する。従って、上記のように、ダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料を用いれ

ば、安定性の高い電子放出部を構成することが可能となる。

【0073】また、この際に、電子放出部 1 を構成するダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料の最表面原子が、水素原子との結合によって終端された構造を含むことが好ましい。水素終端されたダイヤモンド表面は負の電子親和力状態であることから、非常に電子放出をし易い状態が得られ、電子放出に対してさらに適したダイヤモンド表面を維持することが可能となる。この様な安定表面を得るための結合水素原子量としては、

ほぼ全ての最表面炭素原子が水素原子と結合する約 1×10^{16} 個/cm² 以上とすることが好ましく、より好ましくは約 2×10^{16} 個/cm² 以上とする。

【0074】ある場合には、電子放出部 1 を構成するダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料の表面層を、結晶欠陥を有する層とする。これによって、電子放出部に伝達される電子量を増加させることが可能となる。その場合には、その結晶欠陥密度が約 1×10^{13} 個/cm³ 以上、より好ましくは約 1×10^{15} 個/cm³ 以上であることが好ましい。

【0075】なお、電子放出部 1 を構成するダイヤモンド粒子は、非ダイヤモンド成分 (例えば、グラファイト或いはアモルファス炭素) を含んでいても構わない。但し、この場合に、含まれる非ダイヤモンド成分は約 10 体積%より少ないことが好ましい。

【0076】電子放出部 1 を構成するダイヤモンド粒子の製造方法は、特に特定のプロセスに限定されるものではないが、欠陥の導入や表面処理の実施などを考慮すると、気相合成法で合成したダイヤモンド膜をさらに粉砕して作成することが、効果的である。

【0077】なお、電子放出部 1 は、粒子或いは粒子の凝集体であることが好ましい。これにより、任意の領域に任意の密度で、電子放出部 1 を容易に分散して配置させることができる。この場合、微細な素子構造の形成を可能にし、且つ多数の電子放出部 1 を配置することができるようにするためには、個々の粒子の平均粒径を約 $10 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは約 $1 \mu\text{m}$ 以下とする。また、形成される電子放出素子の動作効率の向上や安定動作の実現を達成するためには、好ましくは電子放出部

(粒子或いは粒子の凝集体) 1 の分布密度を約 1×10

個/cm² 以上とする。さらに、より大きな電子放出電流を得るためには、上記の分布密度をさらに高密度化 (好ましくは約 1×10^{10} 個/cm² 以上に) する。

【0078】(第 2 の実施形態) 次に、本発明の第 2 の実施形態として、第 1 の実施形態として説明した本発明の第 1 の基本構成を有する電子放出素子のある製造方法を、図 7 A 及び図 7 B を参照して説明する。図 7 A 及び図 7 B は、本発明の第 1 の基本構成に従ったある実施形態における電子放出素子 20 の構成を、模式的に示す平面図及び側面図である。

【0079】具体的には、絶縁性基板 4、例えばガラス基板 4 の上に、所定の間隔 (典型的には、例えば $L =$ 約 0.1 mm) を隔てて、例えば Au からなる 1 対の電極 2 及び 3 を、例えば蒸着法により形成する。電極 2 及び 3 は、例えば厚さ $T =$ 約 $0.3 \mu\text{m}$ 、幅 $W =$ 約 0.5 mm である。なお、基板 4 の構成材料は、絶縁性材料であればガラスに限定されるものでない。また、電極 2 及び 3 の構成材料も、Au に限るものでない。

【0080】次に、ダイヤモンド粒子 (平均粒径は約 $0.01 \mu\text{m}$: トーメイダイヤモンド社製) を分散させた溶液中に、上記のような電極 2 及び 3 が形成された基板 4 を設置して、超音波振動を約 15 分間印加する。ここで、本実施形態では、上記の溶液として、約 1 リットルの純水に約 2 g のダイヤモンド粒子を分散し、さらに約 2 リットルのエタノールを加えた後にフッ化水素酸を数滴滴下した溶液 (pH 値 = 約 3) を用いる。すなわち、溶液中のダイヤモンド粒子濃度は、溶液 1 リットル当たり約 0.67 g (粒子数として溶液 1 リットル当たり約 4×10^{17} 個) である。

【0081】続いて、超音波振動処理の終了後に、溶液中から基板 4 を取り出し、純水で約 10 分間流水洗浄を行う。さらにその後、窒素ガスのブロー及び赤外線照射による加熱によって、基板 4 を乾燥させる。これによって、本実施形態の電子放出素子 20 が形成される。

【0082】以上のようなプロセスで処理されたガラス基板 4 の表面を走査電子顕微鏡で観察すると、Au 電極 2 及び 3 の間に、粒径が約 $0.01 \mu\text{m} \sim$ 約 $0.10 \mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子及びダイヤモンドの凝集体 1 が、約 5×10^{10} 個/cm² の分布密度で均一に分布している。

【0083】次に、図 8 に示す評価装置を用いて行った、上記のようにして形成された電子放出素子 20 からの電子放出状態を確認する実験の結果を以下に説明する。

【0084】具体的には、真空度が約 $4 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ の真空容器 22 の内部に電子放出素子 20 を設置し、Au 電極 2 及び 3 の間に、電源 26 により約 200 V までのバイアス電圧を印加し、さらに、基板 4 から約 1 mm の間隔を隔てて相対する引き出し電極 21 に、電源 25 によって約 2 kV の正の電位を印加した。その結果、

ダイヤモンド粒子 1 が分布している面から引き出し電極 2 1 に向かって、電子が放出されていることが確認された。具体的には、電流計 2 3 及び 2 4 を用いた測定では、Au 電極 2 及び 3 の間の印加電圧が約 1 0 0 V である場合に、Au 電極 2 及び 3 の間に流れる電流は約 1 m A であり、引き出し電極 2 2 から約 2 μ A の電流（放出電流）が流れ出ることが観測された。

【0085】Au 電極 2 及び 3 の間隔、及びダイヤモンド粒子 1 の分散密度を変化させてさらに実験を行ったと（表 1）

サンプル No.	粒径 (μ m)	密度 (個/ cm^2)	電極間電圧 (V)
1	0. 0 1	2×10^{11}	5 0
2	0. 0 5	4×10^{10}	7 0
3	0. 1 0	1×10^{10}	1 5 0
4	0. 1 5	7×10^8	2 0 0
5	0. 2 0	2×10^7	—

これより、ダイヤモンド粒子の粒径が大きくなると、粒子の分散密度が小さくなる。この場合には、粒子間の間隔が大きくなるために、電子放出を実現するために電極間に印加されるべき電圧が大きくなり、放出効率が悪化する。特に、上記のサンプル No. 5 のように粒径が約 0. 2 0 μ m になると、電極間電圧を約 2 0 0 V に設定しても、電子の放出は確認できなかった。

【0088】このように、本発明において効率良く電子を放出させるためには、基板 4 の表面における電子放出部（ダイヤモンド粒子）1 の分散設置密度が約 1×10^{10} 個/ cm^2 以上であることが必要である。これを実現するためには、基板 4 を設置して超音波を印加する溶液中に分散しているダイヤモンド粒子の密度を、1 リットル当たり約 1×10^{15} 個より大きくする必要がある。但し、溶液中のダイヤモンド粒子の密度が 1 リットル当たり約 1×10^{20} 個より大きくなると、基板 4 の表面におけるダイヤモンド粒子 1 の分散性が悪くなり、電子放出部（ダイヤモンド粒子）1 を基板 4 の表面でお互いに接触することなく配置することが困難となる。

【0089】また、ダイヤモンド粒子 1 の分散設置密度は、超音波振動処理の条件によっても改善が図れる。

【0090】具体的には、粒子径が約 0. 0 1 μ m のダイヤモンド粒子を用いて、前記のプロセス条件で超音波振動処理条件のみを印加電力を約 3 0 0 W、処理時間を約 3 0 分に変更して実験を行った。得られた基板の表面状態を走査電子顕微鏡で観察したところ、ダイヤモンド粒子の凝集体はほとんどなくなり、ダイヤモンド粒子のみが均一に且つより高分布密度で分散していることが確認された。これは、超音波処理条件の印加電力及び処理時間が大きくなったことに起因すると考えられる。具体的には、ダイヤモンド粒子の分布密度は、約 1×10^{11} 個/ cm^2 であった。但し、必ずしも、粒子の凝集体の存在が好ましくないわけではない。

【0091】また、ダイヤモンド粒子を分散する溶液中

ころ、Au 電極 2 及び 3 間に流れる電流と放出電流との割合（放出効率）が約 0. 0 1 % ~ 約 0. 5 % 程度の範囲で、電子が放出されていることを確認することができた。

【0086】比較のために、粒径の異なるダイヤモンド粒子を使用して、各々の場合に得られるダイヤモンド粒子の分散密度及び電極 2 及び 3 の間の印加電圧を測定した。その結果を、表 1 に示す。

【0087】

にフッ素原子が含まれると、基板と溶液との濡れ性が改善されて、結果として得られる基板の上でのダイヤモンド粒子の分布密度が向上する。例えば、本実施形態では、前述のように溶液中にフッ化水素酸を滴下しているが、これに限るものではなく、フッ化アンモニウムなどでも同様の効果がある。

【0092】また、ダイヤモンド粒子を分散した溶液は、水或いはアルコールを主成分とすることがよい。また、その溶液の pH 値は、約 7 以下であることが好ましい。pH 値が約 7 より大きくなると、結果として得られる基板の上でのダイヤモンド粒子の分布密度が著しく低下する。この pH 値の設定範囲に関連するダイヤモンド粒子の分散密度の低下現象は、本実施形態における超音波振動を用いた処理方法に限られるものでなく、ダイヤモンド粒子分散溶液を用いた他の処理方法でも、確認された。

【0093】上記のように本発明の製造方法においては、電子放出部の構成材料として非常に適したダイヤモンドを、電子放出部となり得る微小粒子或いはその凝集体の形態で、所定の基板の表面に再現性良く且つ任意密度で容易に分散配置できて、電子放出素子を効率的に形成できる。なお、本実施形態のようなダイヤモンド粒子分散溶液中での超音波処理の代わりに、同溶液中での電圧印加処理や、同溶液の基板表面への塗布によっても、同様の効果を発揮する電子放出素子を得ることができる。

【0094】なお、電子放出部として、ダイヤモンド以外の電子が放出し易い他の材料（例えば、粒子状の窒化ホウ素（BN）など）を用いても、上記とほぼ同様の結果が得られる。

【0095】（第 3 の実施形態）次に、第 3 の実施形態として、ダイヤモンド粒子或いはダイヤモンド粒子の凝集体からなる電子放出部に所定の表面処理を施す工程を含む、本発明の電子放出素子の製造方法を説明する。

【0096】本実施形態においても、第2の実施形態と同様のプロセス（形成される電子放出素子やその各構成要素の形状及びサイズも第2の実施形態の場合と同じ）で、ガラス基板の2つの電極間に、ダイヤモンド粒子を均一分布させる。その後、本実施形態では、ダイヤモンド粒子の表面構造制御の方法として、ダイヤモンド粒子を、水素ガスを放電分解して得られるプラズマに曝す。具体的には、例えば、水素ガスのマイクロ波プラズマ放電を利用してダイヤモンド粒子の表面を水素プラズマに曝すことができるが、水素プラズマを形成する手段はこれに限定されるものではない。プラズマの発生条件は、水素圧力が約20 Torr及びマイクロ波投入電力が約150Wであり、プラズマに曝された基板温度は約500℃、その際の水素プラズマ照射時間は約30秒間である。

【0097】このような処理の結果、水素プラズマに曝された領域の最表面炭素原子は、水素原子と結合していることが確認された。このとき、炭素原子と結合した水素原子の量は、約 1×10^{15} 個/cm²であった。

【0098】先述のように、ダイヤモンド最表面の炭素原子が水素原子と結合すると、負の電子親和力を示すと言われており、上記のような本実施形態の処理に従って得られたダイヤモンド粒子でも、紫外光照射による観察の結果、負の電子親和力が確認された。従って、本実施形態では、負の電子親和力（NEA特性）を備えたダイヤモンド粒子或いはダイヤモンド粒子の凝集体からなる電子放出部を備えた電子放出素子が具現化される。

【0099】水素ガスの放電プラズマに対するダイヤモンド粒子の暴露時間を上述の値から変えた場合、水素ガスをアルゴンや窒素で10%程度に希釈した場合、或いは他の方法で形成した水素プラズマに曝した場合などにおいても、炭素原子と結合した水素原子の量が約 1×10^{15} 個/cm²であれば、上記とほぼ同様の結果が得られる。しかし、炭素原子と結合した水素原子の量が上記の値よりも小さくなると、負の電子親和力の状態が不十分となり、好ましくない。

【0100】炭素原子と結合した水素原子の量を上記のような約 1×10^{15} 個/cm²という値以上とするには、水素プラズマに曝す時のダイヤモンド粒子（或いはダイヤモンド粒子が分布している基板）の温度を、約300℃以上に保持することが望ましい。

【0101】以上のようにして形成された電子放出素子を、先に説明した図8の装置を用いて評価した。

【0102】具体的には、真空度が約 4×10^{-9} Torrの真空容器の内部に本実施形態の電子放出素子を設置し、Au電極の間に150Vまでのバイアス電圧を印加し、さらに、基板から約1mmの間隔を隔てて相対する引き出し電極に約2kVの正の電位を印加した。その結果、ダイヤモンド粒子が分布している面から引き出し電極に向かって、電子が放出されていることが確認され

た。具体的には、Au電極の間の印加電圧が約100Vである場合に、Au電極の間に流れる電流は約1.2mAであり、引き出し電極から約26μAの電流（放出電流）が流れ出ることが観測された。

【0103】Au電極の間隔、及びダイヤモンド粒子の分散密度を変化させてさらに実験を行ったところ、Au電極間に流れる電流と放出電流との割合（放出効率）が約0.5%～約10%程度の範囲で、電子が放出されていることを確認することができた。これは、第2の実施形態の場合よりもさらに効率よく電子が放出されることを示すものであり、電子放出部の表面の水素処理により、電子放出がさらに容易になったためと考えられる。

【0104】なお、以上では、ダイヤモンド粒子を分布させた後に水素プラズマに曝したが、これに限定されるものではない。ダイヤモンド粒子にまず水素プラズマ処理を施し、その後これを分散配置した場合も、同様の結果になることを確認している。

【0105】（第4の実施形態）次に、第4の実施形態として、ダイヤモンド粒子或いはダイヤモンド粒子の凝集体からなる電子放出部の表面状態を制御する方法として、ダイヤモンド粒子の表面にp型の欠陥を形成する工程を含む、本発明の電子放出素子の製造方法を説明する。

【0106】本実施形態においても、第2の実施形態と同様のプロセス（形成される電子放出素子及びその各構成要素の形状及びサイズも第2の実施形態の場合と同じ）で、ガラス基板の2つの電極間に、ダイヤモンド粒子を均一分布させる。その後、本実施形態では、気相合成法によって、ダイヤモンド粒子をp型のダイヤモンド粒子に成長させる。ダイヤモンドの気相合成方法は、特定のものに限定されるものではないが、一般的には、炭化水素ガス（例えば、メタン、エタン、エチレン、アセチレンなど）や有機化合物（例えばアルコールやアセトンなど）、或いは一酸化炭素などで代表される炭素源を水素ガスで希釈したものを原料ガスとして用いて、その原料ガスにエネルギーを与えて分解することによって、行なわれる。その際、さらに原料ガスに、適宜酸素や水等を添加することもできる。

【0107】以下に説明する本実施形態においては、気相合成法の一つであるマイクロ波プラズマCVD法によって、p型のダイヤモンド粒子を成長させる。これは、原料ガスにマイクロ波を印加することによってプラズマ化し、ダイヤモンドの形成を行なう方法である。具体的な条件としては、原料ガスとして、水素によって約1vol%～約10vol%程度に希釈された一酸化炭素ガスを用いて、p型化する際には、原料ガスにジボランガスを添加する。反応温度及び圧力は、それぞれ約800℃～約900℃及び約25Torr～約40Torrである。

【0108】或いは、マイクロ波プラズマCVD法に代

えて、例えば熱フィラメント法などの他の気相合成プロセスを使用することも可能である。

【0109】形成されたp型ダイヤモンド成長層の厚さは、典型的には約0.1 μm である。また、得られたp型膜の中には、二次イオン質量分析によって約 1×10^{18} 個/ cm^3 のホウ素原子が含まれていることが確認され、その抵抗率は、約 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

【0110】さらに、上記のような気相合成プロセスによって得られたダイヤモンドの最表面には水素が結合しており、紫外光照射によってp型ダイヤモンドの電子親和力状態を評価した結果、負の電子親和力状態であることが確認できた。

【0111】以上のようにして形成された電子放出素子を、先に説明した図8の装置を用いて評価した。

【0112】具体的には、真空度が約 4×10^{-9} Torrの真空容器の内部に本実施形態の電子放出素子を設置し、Au電極の間に約150Vまでのバイアス電圧を印加し、さらに、基板から約1mmの間隔を隔てて相対する引き出し電極に約2kVの正の電位を印加した。その結果、ダイヤモンド粒子が分布している面から引き出し電極に向かって、電子が放出されていることが確認された。具体的には、Au電極の間の印加電圧が約80Vである場合に、Au電極の間に流れる電流は約1.1mAであり、引き出し電極から約9 μA の電流（放出電流）が流れ出ることが観測された。

【0113】Au電極の間隔、及びダイヤモンド粒子の分散密度を変化させてさらに実験を行ったところ、Au電極間に流れる電流と放出電流との割合（放出効率）が約0.5%～約10%程度の範囲で、電子が放出されていることを確認することができた。これは、第2の実施形態の場合よりもさらに効率よく電子が放出されることを示すものである。

【0114】（第5の実施形態）次に、第5の実施形態として、ダイヤモンド粒子或いはダイヤモンド粒子の凝集体からなる電子放出部の表面状態を制御する方法として、ダイヤモンド粒子の表面に第4の実施形態とは異なる方法で欠陥を形成する工程を含む、本発明の電子放出素子の製造方法を説明する。

【0115】本実施形態においても、第2の実施形態と同様のプロセス（形成される電子放出素子及びその各構成要素の形状及びサイズも第2の実施形態の場合と同じ）で、ガラス基板の2つの電極間に、ダイヤモンド粒子を均一分布させる。その後、本実施形態では、ダイヤモンド粒子の表面にイオン注入法でホウ素原子をイオン注入し、さらに真空中で約800℃の温度でアニーリングする。さらにその後、第3の実施形態で説明したマイクロ波放電により形成した水素プラズマに曝し、負の電子親和力を備えるダイヤモンド粒子を得る。

【0116】イオン注入時の加速電圧は約10kVであり、イオンの注入密度は約 1×10^{16} 個/ cm^2 であ

る。また、上記の処理の結果として得られる表面膜の抵抗率は、約 $3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

【0117】本発明において注入される原子はホウ素に限定されるものではないが、炭素原子に対して触媒作用を備えた原子（例えば、鉄、ニッケル、コバルト、など）は好ましくない。

【0118】以上のようにして形成された電子放出素子を、先に説明した図8の装置を用いて評価した。

【0119】具体的には、真空度が約 2×10^{-8} Torrの真空容器の内部に本実施形態の電子放出素子を設置し、Au電極の間に約100Vまでのバイアス電圧を印加し、さらに、基板から約1mmの間隔を隔てて相対する引き出し電極に約2kVの正の電位を印加した。その結果、ダイヤモンド粒子が分布している面から引き出し電極に向かって、電子が放出されていることが確認された。具体的には、Au電極の間の印加電圧が約45Vである場合に、Au電極の間に流れる電流は約0.7mAであり、引き出し電極から約2 μA の電流（放出電流）が流れ出ることが観測された。

【0120】Au電極の間隔、及びダイヤモンド粒子の分散密度を変化させてさらに実験を行ったところ、Au電極間に流れる電流と放出電流との割合（放出効率）が約0.5%～約8%程度の範囲で、電子が放出されていることを確認することができた。これは、第2の実施形態の場合よりもさらに効率よく電子が放出されることを示すものである。

【0121】なお、以上では、ダイヤモンド粒子を分布させた後にイオン注入処理を行っているが、これに限定されるものではない。ダイヤモンド粒子にまずイオン注入処理を施し、その後これを分散配置した場合も、同様の結果になることを確認している。

【0122】（第6の実施形態）次に、第6の実施形態として、ダイヤモンド粒子或いはダイヤモンド粒子の凝集体からなる電子放出部に、他の所定の表面処理を施す工程を含む、本発明の電子放出素子の製造方法を説明する。

【0123】本実施形態においても、第2の実施形態と同様のプロセス（形成される電子放出素子及びその各構成要素の形状及びサイズも第2の実施形態の場合と同じ）で、ガラス基板の2つの電極間に、ダイヤモンド粒子を均一分布させる。その後、本実施形態では、ダイヤモンド粒子の表面構造制御の方法として、ダイヤモンド粒子表面を高温水素ガス雰囲気中に曝す。具体的には、水素ガスを流した円筒形の容器内にダイヤモンド粒子が分布された基板を設置し、約600℃で約30分間加熱する。

【0124】このような処理の結果、水素プラズマに曝された領域の最表面炭素原子は、水素原子と結合していることが確認された。このとき、炭素原子と結合した水素原子の量は、約 1×10^{16} 個/ cm^2 であった。さら

に、紫外線照射で観測した結果、ダイヤモンド粒子表面の電子親和力が正から負に変わっていることが確認され、このプロセスを用いることによって、電子放出部となるダイヤモンド粒子表面の電子親和力を制御することが可能であることが確認された。

【0125】また、容器に流す水素ガスをアルゴンや窒素で10%程度に希釈した場合、加熱温度を約400℃～約900℃の範囲で変化した場合、或いは加熱時間を変化させた場合などにおいても、炭素原子と結合した水素原子の量が約 1×10^{15} 個/cm²であれば、上記とほぼ同様の結果が得られる。しかし、炭素原子と結合した水素原子の量が上記の値よりも小さくなると、負の電子親和力の状態が不十分となり、好ましくない。

【0126】以上のようにして形成された電子放出素子を、先に説明した図8の装置を用いて評価した。

【0127】具体的には、真空度が約 2×10^{-7} Torrの真空容器の内部に本実施形態の電子放出素子を設置し、Au電極の間に約150Vまでのバイアス電圧を印加し、さらに、基板から約1mmの間隔を隔てて相対する引き出し電極に約2kVの正の電位を印加した。その結果、ダイヤモンド粒子が分布している面から引き出し電極に向かって、電子が放出されていることが確認された。具体的には、Au電極の間の印加電圧が約100Vである場合に、Au電極の間に流れる電流は約1.0mAであり、引き出し電極から約20μAの電流（放出電流）が流れ出ることが観測された。

【0128】Au電極の間隔、及びダイヤモンド粒子の分散密度を変化させてさらに実験を行ったところ、Au電極間に流れる電流と放出電流との割合（放出効率）が約0.5%～約10%程度の範囲で、電子が放出されていることを確認することができた。これは、第2の実施形態の場合よりもさらに効率よく電子が放出されることを示すものであり、電子放出部の表面の水素処理により、電子放出がさらに容易になったためと考えられる。

【0129】（第7の実施形態）次に、第7の実施形態として、分布配置されて電子放出部を形成するダイヤモンド粒子の質を変えた場合について、以下に説明する。

【0130】本実施形態においても、第2の実施形態と同様のプロセス（形成される電子放出素子及びその各構成要素の形状及びサイズも第2の実施形態の場合と同じ）で、ガラス基板の2つの電極間に、ダイヤモンド粒子を均一分布させる。このときのダイヤモンド粒子として、本実施形態では、直流プラズマジェットCVD法で合成したダイヤモンド膜（合成条件：水素/Arの比＝約0.25、メタン/水素の比＝約0.20、基板温度＝約960℃、合成速度＝約6μm/分）を粉砕して作製したものを使用する。これによって得られるダイヤモンド粒子の粒子径は約100μmであり、また、これを利用して最終的に形成される電子放出素子におけるダイヤモンド粒子（電子放出部）の分布密度は、約200個

/cm²である。

【0131】以上のようにして形成された電子放出素子を、先に説明した図8の装置を用いて評価した。

【0132】具体的には、真空度が約 5×10^{-7} Torrの真空容器の内部に本実施形態の電子放出素子を設置し、Au電極の間に約250Vまでのバイアス電圧を印加し、さらに、基板から約1mmの間隔を隔てて相対する引き出し電極に約2kVの正の電位を印加した。その結果、ダイヤモンド粒子が分布している面から引き出し電極に向かって、電子が放出されていることが確認された。具体的には、Au電極の間の印加電圧が約150Vである場合に、Au電極の間に流れる電流は約0.5mAであり、引き出し電極から約0.5μAの電流（放出電流）が流れ出ることが観測され、放出効率は約0.1%であった。高圧合成法でほぼ同じサイズのダイヤモンド粒子を形成しても、そこからの電子放出が確認できないことから、本実施形態に従って高速合成したダイヤモンド膜中に含まれる欠陥、或いは非ダイヤモンド成分（特に結晶界面に存在すると考えられている）が、本実施形態によって形成されたダイヤモンド粒子（電子放出部）からの電子放出メカニズムをもたらしていると考えられる。

【0133】（第8の実施形態）次に、本発明の第8の実施形態として、第1～第7の実施形態としてこれまでに説明してきたものとは異なる第2の基本構成を有する電子放出素子を、以下に説明する。

【0134】本発明の電子放出素子の第2の基本構成によれば、所定の間隔を隔てて配置された少なくとも2つ以上の電極と、これらの電極に電気的に接続して電極間に配置された導電層と、これらの電極の間に相当する導電層の表面に分散して配置された粒子或いは粒子の凝集体からなる複数の電子放出部と、が設けられる。図9A及び図9Bは、そのような本発明の第2の基本構成に従ったある実施形態における電子放出素子80の構成を、模式的に示す平面図及び側面図である。

【0135】具体的には、電子放出素子80の構成では、絶縁性基板54の表面に、導電層55、及びその導電層55の両端にそれぞれ配置された2つの電極52及び53が、形成されている。電極52及び53の間における導電層54の表面には、各々が粒子或いは粒子の凝集体からなる複数の電子放出部51が分散されている。

【0136】図10は、電子放出素子80の電子放出部51の近傍を拡大して示す断面図である。さらに、この図10は、本実施形態（本発明の第2の基本構成）の電子放出素子80における電子放出の概念を、模式的に表している。

【0137】図9A及び図9Bに示す電極52及び53の間にバイアス電圧を印加すると、導電層55の面内方向に一定電流が流れる。流れる電流量は導電層55の厚さやサイズ、或いは電気抵抗値などに依存するが、典型

的には約 1 mA ~ 約 100 mA 程度の電流が流れるように諸パラメータを設定する。

【0138】この導電層 55 の内部の面内電流によって、図 10 に模式的に示すように、導電層 55 の内部を電子 61 が移動する。このとき、導電層 55 の表面には、電子が外部に放出され易いような構造（例えば、エネルギーバンド状態）を有する電子放出部 51 が配置されているので、導電層 55 を移動する電子 61 の一部は、電子放出部 51 の内部或いは表面層（不図示）に引き寄せられる。さらに、そのようにして電子放出部 51 に入った電子 62 は、電子放出部 51 のエネルギーバンド状態の作用などによって外部に取り出されて、放出電子 63 となる。複数の電子放出部 51 を導電層 55 の表面に適切な密度で分散して配置することによって、導電層 55 の内部を流れる電流の多くを、効率的に且つ均一に、放出電子 63 として外部に取り出すことができる。この外部に取り出される放出電子 63 の量は、導電層 55 の面内方向に流れる電流量の制御によって、変調され得る。

【0139】図 10 では、この放出電子 63 の取り出し方向を上向きの矢印で模式的に示しているが、必ずしも、常に絶縁性基板 55 の表面から実質的に垂直或いはそれに近い方向に向かうわけではない。但し、第 1 の基本構成に関連して第 1 の実施形態にて説明したように、絶縁性基板 54 に相対して第 3 の電極（引き出し電極）を設けて、これに正のバイアス電圧を印加すると、電子の外部への取り出し方向が実質的に一方向に揃うとともに、取り出し効率が向上する。さらに、同様に第 1 の実施形態で説明した様々な電極配置を組み合わせることによって、放出電子 63 の加速エネルギーや放出軌道の制御を行うことができる。

【0140】本実施形態の電子放出素子 80 においては、導電層 55 の面内方向に電流を流すだけで、上記のように放出電子 63 を得ることができるが、通電と同時に導電層 55 を加熱すれば、加熱に伴う熱エネルギーの助けを得て、より効率的な電子放出が実現される。この場合においても、好ましい導電層 55 の面内電流量は、前記と同様である。また、好ましい加熱温度は、導電層 55 の材料やサイズなどに依存するが、典型的には約 300 °C ~ 約 600 °C に設定する。上記の目的での加熱は、導電層 55 を外部から加熱する機構（例えばヒータ層など）を備えても良く、或いは、導電層 55 に通電すること自体によって発生するジュール熱で加熱する構成としても良い。

【0141】なお、図 9 A 及び図 9 B に示す例では、導電層 55 の端部を被覆するように電極 52 及び 53 が配置されているが、この限りではなく、絶縁性基板 54 の上に電極 52 及び 53 を形成した後に、さらにその上に導電層 55 の一部を積層する構成でも良い。また、導電層 55 は 1 つに限るものではなく、電極 52 及び 53 の

間に複数個配置することもできる。

【0142】導電層 55 は、金属或いは n 型半導体から選ばれる何れか材料で構成されることが好ましい。これによって、適切な大きさの面内電流を流すことができる導電層 55 が、比較的容易に形成できる。導電層 55 を金属で構成する場合には、タングステン (W)、白金 (Pt)、モリブデン (Mo) 等の高融点金属が好ましく、一方、n 型半導体で構成する場合には、シリコン系非晶質半導体（例えば、a-Si 或いは a-SiC など）や微結晶シリコン (μ c-Si)、さらには多結晶シリコン (poly-Si) などが好ましい。導電層 55 の材質が金属である場合には、電極 52 及び 53 の形成を省略することもできる。

【0143】導電層 55 の電気抵抗率の好ましい範囲は、導電層 55 のサイズに依存するが、典型的には約 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ~ 約 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ に設定する。

【0144】さらに、電子放出素子 80 の構成において、導電層 55 の厚さを、好ましくは 100 nm 以下に設定する。これによって、導電層 55 の内部を流れる電子 61 を電子放出部 51 に効率的に伝達することが可能となる。さらに導電層 55 の全体での電気抵抗値が電子放出部 51 の電気抵抗値よりも高くなるように、導電層 55 の構成材料や形状を適切に設定すれば、上記の効果がより顕著となる。

【0145】以上のような構成により電子の放出が実現されるが、より効率的な電子放出特性を得るためには、電子放出部 51 の構成や材料として好適なものを選択することが重要である。そこで、本実施形態においても、第 1 の基本構成の場合と同様に、点状の電子放出部 51 を、好ましくはダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料（粒子或いはその粒子の凝集体）から構成する。この点に関連する特徴や効果は、既に第 1 の実施形態などを参照して説明しているので、ここではその記述を省略する。

【0146】また、上記のような電子放出素子 80 の構成に対して、第 1 の実施形態に関連して説明した様々な電極構成（電極 52 及び 53、及び、その他の目的で設けられる付加的な電極）や電子放出部の配置の様々な改変を適用することも、可能である。その際に得られる特徴や効果に関しても、重複するのでここではその記述を省略する。

【0147】（第 9 の実施形態）次に、本発明の第 9 の実施形態として、第 8 の実施形態として説明した基本構成を有する電子放出素子のある製造方法を、再び図 9 A 及び図 9 B を参照して説明する。

【0148】具体的には、まず基板 54 を準備する。基板 54 の構成材料は特に限定されるものではないが、以下では石英ガラスを用いる。この石英ガラス基板 54 の上に、導電層 55 として、n 型微結晶シリコン (μ c-Si) 層 55 を例えばプラズマ CVD 法によって、典型的

には約200nmの厚さに形成する。但し、導電層55の形成方法は、他のプロセスによってもよい。

【0149】次に、導電層($\mu\text{c-Si}$ 層)55をフォトリソグラフィ工程及びエッチング工程でパターンニングする。パターンサイズは適宜選択されるが、本実施形態では、幅 $W=50\mu\text{m}$ 及び長さ $L=5\mu\text{m}$ の矩形パターンを形成する。

【0150】次に、この導電層($\mu\text{c-Si}$ 層)55の上に、平均粒径が約0.1 μm であるダイヤモンド粒子を分散させた溶液を塗布する。例えば、約1リットルの純水に約1gのダイヤモンド粒子を分散した溶液を、スピコート法で塗布する。さらにその後、赤外線照射による加熱によって、基板54を乾燥させる。ここまでのプロセスの終了時に、導電層55の表面を観察すると、ダイヤモンド粒子及びダイヤモンドの凝集体が、約 5×10^8 個/ cm^2 の分布密度で均一に分布している。

【0151】乾燥工程の後に、導電層55の両端に、電極52及び53となるアルミニウム(A1)層を形成する。これによって、本実施形態の電子放出素子が形成される。但し、電極52及び53の構成材料はA1に限られない。

【0152】次に、図11に示す評価装置を用いて行った、上記のようにして形成された電子放出素子80からの電子放出状態を確認する実験の結果を以下に説明する。

【0153】具体的には、真空度が約 1×10^{-7} Torrの真空容器92の内部に電子放出素子80を設置し、電極52及び53の間に、電源96によりバイアス電圧を印加し、さらに、基板54から約1mmの間隔を隔てて相対する引き出し電極91に、電源95によって約1kVの正の電位を印加した。その結果、ダイヤモンド粒子51が分布している面から引き出し電極91に向かって、電子が放出されていることが確認された。具体的には、電流計93及び94を用いた測定では、電極52及び53の間の印加電圧が約10Vである場合に、電極52及び53の間(導電層55の内部)に流れる電流(素子電流)は約100 μA であり、引き出し電極91から約1 μA の電流(放出電流)が流れ出ることが観測された。

【0154】導電層55への印加電圧を約1V~約30Vの範囲で変化させたところ、導電層55を流れる電流(素子電流)の大きさの変化に応じて、引き出し電極91から外部に取り出される電流(放出電流)の大きさが変化し、その際の素子電流量に対する放出電流量の割合(放出効率)は、約1%であった。

【0155】また、比較例として、上記と同様のプロセスで作製した電子放出素子に対して、電極52及び53の間に電圧を印加しない状態(すなわち導電層55に電流が流れていない状態)で、図11の装置によって上記と同様の測定を行ったが、電子放出電流は検出されな

った。また、導電層55の上にダイヤモンド粒子が分布されていない比較試料(その他の構成は本実施形態による電子放出素子80の構成と同じ)を作成し、図11の装置によって約10Vの電圧を電極52及び53の間に印加して上記と同様の測定を行ったところ、素子80の導電層55には前述のケースと同様の約100 μA の電流が流れたが、引き出し電極91からの放出電流は、検出されなかった。これらのことから、導電層55の中の面内電流及び導電層55の表面の電子放出部51(ダイヤモンド粒子或いはその凝集体)の存在が、本発明の第2の基本構成における電子放出メカニズムに必須であることが確認された。

【0156】なお、上記のようなダイヤモンド粒子分散溶液の塗布による方法の代わりに、ダイヤモンド粒子の導電層の上への直接散布、或いはダイヤモンド粒子分散溶液を使用する他のプロセス(例えば、同溶液中での超音波処理や電圧印加処理)の使用によっても、上記と同様の効果を発揮する電子放出素子を得ることができる。また、ダイヤモンド粒子の粒径や分布密度を変えても、上記とほぼ同様の効果が得られる。

【0157】なお、電子放出部として、ダイヤモンド以外の電子が放出し易い他の材料(例えば、粒子状の窒化ホウ素(BN)など)を用いても、上記とほぼ同様の結果が得られる。

【0158】(第10の実施形態)次に、第10の実施形態として、導電層55の材質を変えた場合について、以下に説明する。なお、本実施形態においても、使用する基板54、及び電子放出部51として用いるダイヤモンド粒子の材質やその分布方法などは、第9の実施形態と同様である。

【0159】本実施形態では、導電層55の材質として、電子ビーム蒸着法で形成した厚さ約100nmのタングステン(W)層を用いる。第9の実施形態と同様に、W層は通常のフォトリソグラフィ工程及びエッチング工程で、例えば幅 $W=$ 約10 μm 及び長さ $L=$ 約200 μm の矩形パターンにパターンニングする。ここで、本実施形態では、導電層55それ自体が金属であり、電極52及び53を別要素として形成する必要がない。そこで、上記のW層のパターンニング時に、導電層55として機能する箇所の両端に、電極部として機能する配線用パターン(サイズ=約500 $\mu\text{m}\times$ 約500 μm)を同時に形成する。このようにパターンニングされた導電層(W層)の上に、平均粒径が約0.1 μm のダイヤモンド粒子を分散させた溶液を、前述と同様に塗布する。

【0160】以上のようにして形成された電子放出素子を、先に説明した図11の装置を用いて評価した。評価条件は、第9の実施形態で説明したものと同様である。その結果、ダイヤモンド粒子が分布している面から引き出し電極に向かって、電子が放出されていることが確認された。具体的には、導電層への印加電圧が約1Vであ

る場合に、導電層に流れる電流は約 4 0 m A であり、引き出し電極から約 4 0 μ A の電流（放出電流）が流れ出ることが観測された。さらに、導電層への印加電圧を変化させたところ、導電層を流れる電流（素子電流）の大きさの変化に応じて、引き出し電極から外部に取り出される電流（放出電流）の大きさが変化し、その際の素子電流量に対する放出電流量の割合（放出効率）は、約 0. 1 % であった。

【0 1 6 1】さらに、W からなる導電層を約 3 5 0 $^{\circ}$ C に加熱した状態で上記と同様の評価試験を行ったところ、熱エネルギーを補助として電子の放出が容易となったために、放出効率は約 0. 5 % まで向上した。

【0 1 6 2】なお、上記のようなダイヤモンド粒子分散溶液の塗布による方法の代わりに、ダイヤモンド粒子の導電層の上への直接散布、或いはダイヤモンド粒子分散溶液を使用する他のプロセス（例えば、同溶液中での超音波処理や電圧印加処理）の使用によっても、上記と同様の効果を発揮する電子放出素子を得ることができる。また、ダイヤモンド粒子の粒径や分布密度を変えても、上記とほぼ同様の効果が得られる。

【0 1 6 3】なお、電子放出部として、ダイヤモンド以外の電子が放出し易い他の材料（例えば、粒子状の窒化ホウ素（B N）など）を用いても、上記とほぼ同様の結果が得られる。

【0 1 6 4】（第 1 1 の実施形態）次に、第 1 1 の実施形態として、使用するダイヤモンド粒子に前処理を施す工程を含む、本発明の第 2 の基本構成を有する電子放出素子の製造方法を説明する。なお、本実施形態においても、使用する基板 5 4 及び導電層 5 5 の材質、及び電子放出部 5 1 として用いるダイヤモンド粒子の分布方法などは、第 9 の実施形態と同様である。

【0 1 6 5】本実施形態でも、第 9 の実施形態と同様に、導電層（ μ c - Si 層）の上に平均粒径が約 0. 1 μ m のダイヤモンド粒子を分散させた溶液を塗布し、ダイヤモンド粒子を導電層の表面に分散配置する。その後、導電層の両端に電極となるアルミニウム層（A 1）を形成する。但し、本実施形態では、水素雰囲気中にて約 6 0 0 $^{\circ}$ C で約 3 時間の加熱処理を施したダイヤモンド粒子を使用する。本願発明者らによる検討によれば、以上のような方法で得られた導電層上のダイヤモンド粒子の表面は、水素原子と結合した状態で終端しており、その水素原子量は約 1. 5 $\times 10^{15}$ 個 / cm^2 であることが確認された。

【0 1 6 6】以上のようにして形成された電子放出素子を、先に説明した図 1 1 の装置を用いて評価した。評価条件は、第 9 の実施形態で説明したものと同様である。その結果、ダイヤモンド粒子が分布している面から引き出し電極に向かって、電子が放出されていることが確認された。具体的には、導電層への印加電圧が約 1 0 V である場合に、導電層に流れる電流は約 1 0 0 μ A であ

り、引き出し電極から約 1. 5 μ A の電流（放出電流）が流れ出ることが観測された。従って、本実施形態によれば、電子放出部として機能するダイヤモンド粒子の表面状態を制御することによって、先に説明した実施形態の場合よりも効率的な電子放出が実現される。

【0 1 6 7】（第 1 2 の実施形態）次に、第 1 2 の実施形態として、使用するダイヤモンド粒子に他の前処理を施す工程を含む、本発明の第 2 の基本構成を有する電子放出素子の製造方法を説明する。なお、本実施形態においても、使用する基板 5 4 及び導電層 5 5 の材質、及び電子放出部 5 1 として用いるダイヤモンド粒子の分布方法などは、第 9 の実施形態と同様である。

【0 1 6 8】本実施形態でも、第 9 の実施形態と同様に、導電層（ μ c - Si 層）の上に平均粒径が約 0. 1 μ m のダイヤモンド粒子を分散させた溶液を塗布し、ダイヤモンド粒子を導電層の表面に分散配置する。その後、導電層の両端に電極となるアルミニウム層（A 1）を形成する。但し、本実施形態では、その表面層にイオン注入処理を施すことによって結晶欠陥が導入されたダイヤモンド粒子を使用する。具体的には、例えば炭素（C）イオン或いはホウ素（B）イオンを約 4 0 k e V の加速エネルギーで、ドーズ量として約 5 $\times 10^{13}$ 個 / cm^2 が得られるように、注入する。本願発明者らによる検討によれば、以上のような方法で得られた導電層上のダイヤモンド粒子の表面層（厚さ約 5 0 n m）には、約 1 $\times 10^{20}$ 個 / cm^3 の結晶欠陥が導入されていることが確認された。

【0 1 6 9】以上のようにして形成された電子放出素子を、先に説明した図 1 1 の装置を用いて評価した。評価条件は、第 9 の実施形態で説明したものと同様である。その結果、ダイヤモンド粒子が分布している面から引き出し電極に向かって、電子が放出されていることが確認された。具体的には、導電層への印加電圧が約 1 0 V である場合に、導電層に流れる電流は約 1 0 0 μ A であり、引き出し電極から約 2 μ A の電流（放出電流）が流れ出ることが観測された。従って、本実施形態によれば、電子放出部として機能するダイヤモンド粒子の表面状態を制御することによって、先に説明した実施形態の場合よりも効率的な電子放出が実現される。

【0 1 7 0】（第 1 3 の実施形態）次に、本発明の第 1 3 の実施形態として、第 1 0 の実施形態のようにパターンニングされた W 層を形成し、その上にダイヤモンド粒子を配置した後に、さらにその粒子を核としてダイヤモンドを追成長させることによって、本発明の第 2 の基本構成を形成する製造方法を、以下に説明する。なお、本実施形態においても、使用する基板 5 4 及び導電層 5 5 の材質、及び電子放出部 5 1 として用いるダイヤモンド粒子の分布方法などは、第 9 の実施形態と同様である。

【0 1 7 1】本実施形態では、第 1 0 の実施形態と同様にしてパターンニングされた W 層を形成し、その上に平均

粒径が約 $0.1 \mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子を分散配置する。その後、W層の上に分布されたダイヤモンド粒子の上に、さらにダイヤモンド層を追成長させる。ダイヤモンド層の追成長のための合成方法は特に限定されないが、本実施形態においては、原料ガスをマイクロ波でプラズマ化してダイヤモンドの形成を行なうマイクロ波プラズマCVD法によって、ダイヤモンド追成長を行う。具体的には、原料ガスとして、水素 (H_2) で約 $1 \text{ vol} \%$ ~ 約 $10 \text{ vol} \%$ 程度に希釈された一酸化炭素 (CO) ガスを用いて、反応温度及び圧力をそれぞれ約 800°C ~ 約 900°C 及び約 25 Torr ~ 約 40 Torr に設定し、成長時間を約 1 分 ~ 約 3 分間とする。

【0172】以上のような方法で、W層の上に分散配置されたダイヤモンド粒子の上に新たに気相合成によるダイヤモンド層を形成 (追成長) した結果、導電層であるW層の上に配置されたダイヤモンド粒子の大きさは、約 $0.2 \mu\text{m}$ ~ 約 $0.5 \mu\text{m}$ となる。また、本願発明者らによる検討によれば、以上のような方法で得られたW層上のダイヤモンド粒子の表面は、水素原子と結合した状態で終端していることが確認された。

【0173】以上のようにして形成された電子放出素子を、先に説明した図 11 の装置を用いて評価した。評価条件は、第 9 の実施形態で説明したものと同様である。その結果、ダイヤモンド粒子が分布している面から引き出し電極に向かって、電子が放出されていることが確認された。具体的には、導電層への印加電圧が約 1 V である場合に、導電層に流れる電流は約 40 mA であり、引き出し電極から約 $60 \mu\text{A}$ の電流 (放出電流) が流れ出ることが観測された。従って、本実施形態によれば、電子放出部として機能するダイヤモンド粒子の表面状態を制御することによって、先に説明した実施形態の場合よりも効率的な電子放出が実現される。

【0174】(第 14 の実施形態) 次に、本発明の第 14 の実施形態として、以上に説明した本発明の電子放出素子を複数個使用して構成される電子放出源を説明する。図 12 は、本実施形態における電子放出源 200 の構成を模式的に示す図である。

【0175】この電子放出源 200 は、互いに電氣的に絶縁された複数の X 方向配線 ($X_1 \sim X_m$) 151、及び同様に互いに電氣的に絶縁された複数の Y 方向配線 ($Y_1 \sim Y_n$) 152 を、お互いに直交する方向に配置する。そして、X 方向配線 151 及び Y 方向配線 152 の各交差点の近傍に、本発明に係る電子放出素子 100 をそれぞれ配置する。このとき、各電子放出素子 100 に含まれる電極 130 及び 120 を、対応する X 方向配線 151 及び Y 方向配線 152 のそれぞれに電氣的に接続する。このようにして、複数の電子放出素子 100 が 2 次元的に配列されて単純マトリクス配線された構成が得られる。なお、電子は、電極 120 及び 130 の間の領域 140 から放出される。

【0176】X 方向配線 151 及び Y 方向配線 152 の数 (すなわち m 及び n の値) は、特定の値に限られるものではない。例えば、 16×16 のように m 及び n を同じ数にしたり、或いは m と n とを異なる数にしてもよい。

【0177】図 12 の電子放出源 200 の構成によれば、各電子放出素子 100 の個々の電極 120 及び 130 に与える電圧を入力信号として、トータルの電子放出量を制御することができる。その際に、入力信号として電圧を印加すべき電子放出素子 100 の個数を変化させたり、或いは各々の電子放出素子 100 に与える電圧値を変えることによって、電子放出量に変調できる。

【0178】さらに、図 12 の構成を有する電子放出源 200 は、従来技術による構成と比較して、電子放出効率が高く且つ電子放出量の経時変化も小さい。

【0179】また、図 12 の構成における 2 次元配列状の電子放出素子 100 に対して、X 方向及び Y 方向に分布を有する入力信号を与えると、その入力信号の分布に対応した電子放出分布が得られる。

【0180】このように、本実施形態の電子放出源 200 によれば、高効率な電子放出素子 100 を多数有しているために、小さな電力で大きな電子放出電流が得られる。さらに、電子放出領域の広域化が可能である。さらに、入力信号に応じて個々の電子放出素子 100 からの電子放出量を制御できるので、任意の電子放出分布を得ることが可能となる。

【0181】(第 15 の実施形態) 本実施形態では、上述の第 14 の実施形態にて作製した電子放出源 200 を用いて形成される、蛍光体を発光させる画像表示装置 300 を説明する。図 13 は、本実施形態の画像表示装置 300 の構成を示す概略図である。

【0182】図 13 の画像表示装置 300 は、本発明の電子放出素子 100 を単純マトリクス配線した電子放出源 200 (第 14 の実施形態を参照) を含む。このとき、先の実施形態で説明したように、電子放出源 200 に含まれた個々の電子放出素子 100 は、選択的に独立して駆動され得る。電子放出源 200 はバックプレート 341 の上に固定されており、それに対向するように、フェースプレート 342 がサイドプレート 345 によって支えられて配置され、容器 (エンクロージャー) を形成している。なお、フェースプレート 342 の内面 (バックプレート 341 に対向する面) には、透明電極 343 及び蛍光体 344 が形成されている。

【0183】フェースプレート 342、バックプレート 341、及びサイドプレート 345 で構成される容器は、その内部を真空に保持する必要がある。従って、各プレート間の接合部は、真空漏れが生じないように封止される。本実施形態では、フリットガラスを窒素雰囲気中で約 500°C の温度にて焼成し、封着している。封着後に、各プレートで形成される容器の内部を、必要に

じて加熱しながら、イオンポンプなどのオイルレス排気ポンプにより約 1×10^{-7} Torr 以上の高真空雰囲気になるまで排気し、その後に最終的に封止する。この真空度を保持するために、容器内にゲッター（不図示）が配置される。

【0184】フェースプレート 342 の内面の蛍光体 344 は、ブラックストライプ配列とされており、例えば印刷法で形成する。一方、透明電極 343 は、放出された電子を加速するためのバイアス電圧を印加する引き出し電極として作用するものであり、例えば RF スパッタリング法で形成する。

【0185】或いは、放出された電子を加速するための構成としては、このような透明電極（引き出し電極）343 を設ける代わりに、蛍光体 344 の表面に非常に薄いメタルバックを設ける方法がある。この構成においても、本実施形態の効果が有効に得られる。

【0186】このような構成の画像表示装置 300 において、外部の所定の駆動回路（不図示）から X 側配線及び Y 側配線（第 14 の実施形態における図 12 を参照）を通じて、各電子放出素子 100 に所定の入力信号を印加する。これによって、各電子放出素子 100 からの電子放出を制御し、放出された電子によって蛍光体 344 を所定のパターンで発光させる。これにより、高輝度で高精細な画像を表示できる、フラットパネルディスプレイのような画像表示装置を得ることができる。

【0187】なお、各プレートによって形成される容器は、以上で説明した構成に限られるものではなく、例えば、大気圧に対して十分な強度を確保するために、フェースプレート 342 とバックプレート 341 との間にさらに支持体が設置されている構成であっても構わない。また、発せられる電子ビームのフォーカス性をさらに改善するために、電子放出源 200 とフェースプレート 342 との間に、さらにフォーカス電極（絞り制御用電極）が設置されている構成とすることもできる。

【0188】以上のように、本実施形態における画像表示装置 300 は、少なくとも、複数の電子放出素子 100 を含む電子放出源 200 と、蛍光体 344 などの画像形成部材と、これらの電子放出源 200 や画像形成部材を真空状態に保持する容器と、を含み、入力信号に応じて電子放出源（各電子放出素子 100）から放出される電子を画像形成部材（蛍光体 344）に加速して照射することで、画像を形成する。特に、電子放出源として、高効率及び安定性の高い電子放出が可能な本発明による電子放出源を配置することによって、制御性良く高輝度に蛍光体を発光させることが可能となる。

【0189】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、水平方向に所定の間隔で配置された電極間に発生する横方向電界、或いは上記の電極間に配置された導電層内を流れる面内電流を利用して、電子の取り出し（放出）方向に沿

った外部からのバイアス電圧（電界）が印加されていない状態でも、効率よく且つ均一に電子を放出することができる、安定性の高い電子放出素子が得られる。また、適切な引き出し電極を設けて適切なバイアス電圧（電界）を印加すれば、電子の外部への取り出し（放出）方向を実質的に一方向に揃えることができるとともに、電子の外部への取り出し（放出）効率を向上させることができる。さらに、電極の構成や形状の適切な設定、或いは付加的な電極の設置などによって、放出される電子の軌道や得られる電子ビームの径やフォーカス性の制御が、可能である。

【0190】電子放出部をダイヤモンド或いはダイヤモンドを主成分とする材料（粒子或いはその凝集体）で構成すれば、安定性の高い電子放出部が得られる。また、粒子などの表面状態や欠陥の状態などを適切に制御することによって、より効率的且つ安定した電子放出が実現される。

【0191】また、本発明に係る電子放出素子を複数個使用し、例えばそれらを 2 次元アレイ状に配置すれば、電子放出領域の広域化が可能となる。また、その際に、各電子放出素子への電氣的接続状態を適切に設定すれば、入力信号に応じて個々の電子放出素子の電子放出量を制御することが可能になり、任意の電子放出分布を得たり消費電力を低減したりすることが可能になる。

【0192】さらに、上記のような電子放出素子（電子放出源）と電子を照射されて画像を形成する画像形成部材とを組み合わせることによって、制御性良く高輝度に画像形成部材を発光させることができる画像表示装置（例えばフラットパネルディスプレイ）が構成される。

【0193】一方、本発明の電子放出素子の製造方法によれば、粒子或いは粒子の凝集体からなる電子放出部の均一且つ高密度な分散配置を容易に実現することができ、高効率な電子放出素子を容易に形成することができる。

【0194】また、本発明によれば、電子放出部の構成材料として非常に適したダイヤモンドを、電子放出部として機能し得る微小粒子或いはその凝集体の形態で、所定の表面に再現性良く且つ任意密度で配置できるので、高効率な電子放出素子を容易に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1 A】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素子のある構成を模式的に示す斜視図である。

【図 1 B】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素子の他の構成を模式的に示す斜視図である。

【図 2】図 1 B の構成を模式的に示す断面図であり、本発明の第 1 の基本構成の電子放出素子における電子放出の概念を模式的に表す図である。

【図 3 A】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素子のさらに他の構成を模式的に示す斜視図である。

【図 3 B】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素

子のさらに他の構成を模式的に示す斜視図である。

【図 4 A】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素子のさらに他の構成を模式的に示す斜視図である。

【図 4 B】図 4 A に示す電子放出素子からの電子ビームのある放出状態を模式的に示す図である。

【図 4 C】図 4 A に示す電子放出素子からの電子ビームの他の放出状態を模式的に示す図である。

【図 4 D】図 4 A に示す電子放出素子からの電子ビームのさらに他の放出状態を模式的に示す図である。

【図 4 E】図 4 A に示す電子放出素子からの電子ビームのさらに他の放出状態を模式的に示す図である。

【図 5 A】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素子における他の電極形状を模式的に示す平面図である。

【図 5 B】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素子におけるさらに他の電極形状を模式的に示す平面図である。

【図 6 A】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素子におけるさらに他の電極形状を模式的に示す断面図である。

【図 6 B】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素子におけるさらに他の電極形状を模式的に示す断面図である。

【図 6 C】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素子におけるさらに他の電極形状を模式的に示す断面図である。

【図 7 A】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素子のある構成を模式的に示す平面図である。

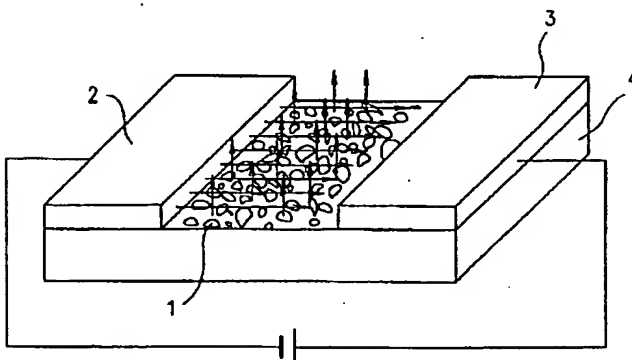
【図 7 B】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素子のある構成を模式的に示す断面図である。

【図 8】本発明の第 1 の基本構成に従った電子放出素子の評価装置の構成を模式的に示す図である。

【図 9 A】本発明の第 2 の基本構成に従った電子放出素子のある構成を模式的に示す平面図である。

【図 9 B】本発明の第 2 の基本構成に従った電子放出素子のある構成を模式的に示す断面図である。

【図 1 A】



【図 10】図 9 A 及び図 9 B の構成における電子放出部の近傍を模式的に示す拡大断面図であり、本発明の第 2 の基本構成の電子放出素子における電子放出の概念を模式的に表す図である。

【図 11】本発明の第 2 の基本構成に従った電子放出素子の評価装置の構成を模式的に示す図である。

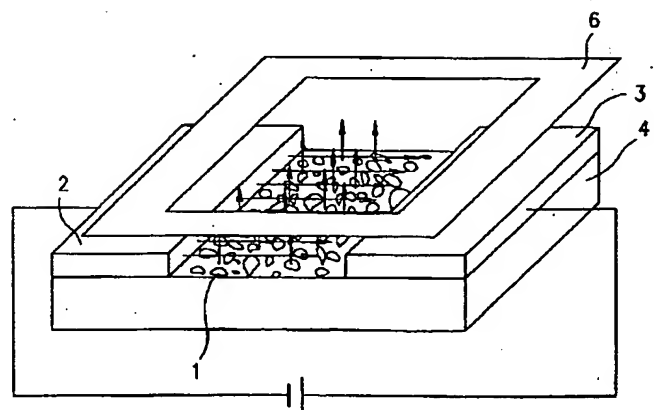
【図 12】本発明の電子放出素子を使用して形成される電子放出源の構成を模式的に示す図である。

【図 13】本発明の電子放出素子を使用して形成される画像表示装置の構成を模式的に示す図である。

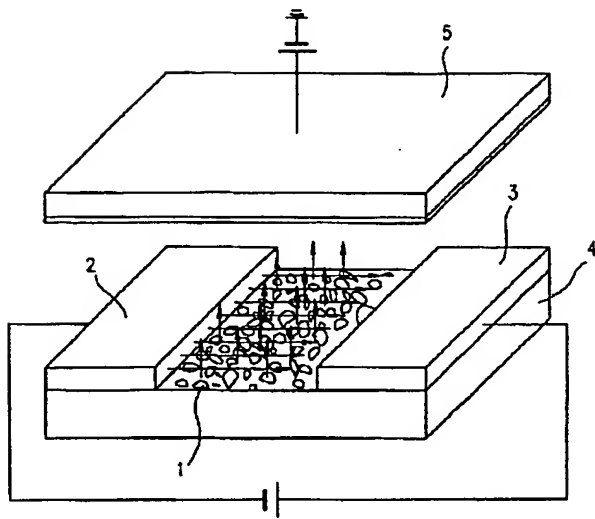
【符号の説明】

- 1 電子放出部
- 2 電極
- 3 電極
- 4 基板
- 5 引き出し電極
- 6 絞り調整用電極 (フォーカス電極)
- 20 電子放出素子
- 51 電子放出部
- 52 電極
- 53 電極
- 54 基板
- 55 導電層
- 80 電子放出素子
- 100 電子放出素子
- 151 X方向配線
- 152 Y方向配線
- 200 電子放出源
- 300 画像表示装置
- 341 バックプレート
- 342 フェースプレート
- 343 透明電極
- 344 蛍光体
- 345 サイドプレート

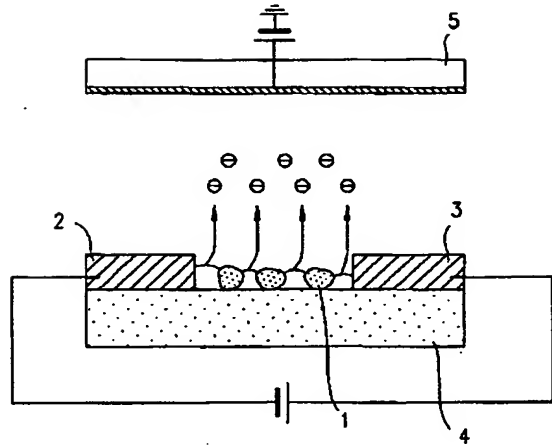
【図 3 A】



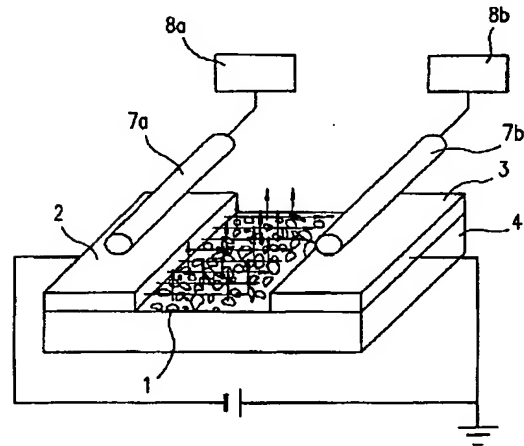
【図 1 B】



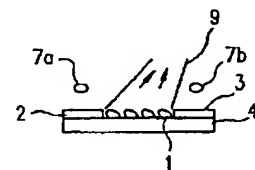
【図 2】



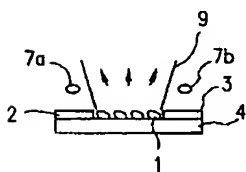
【図 4 A】



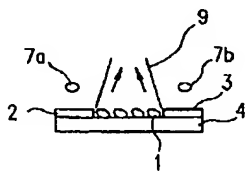
【図 4 E】



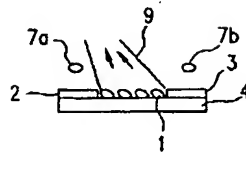
【図 4 B】



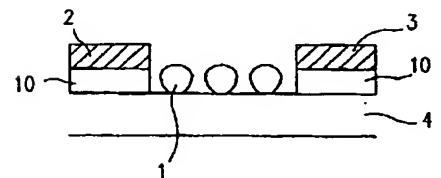
【図 4 C】



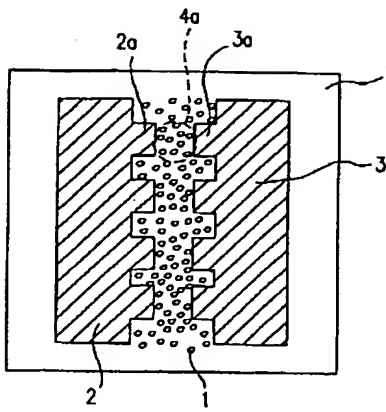
【図 4 D】



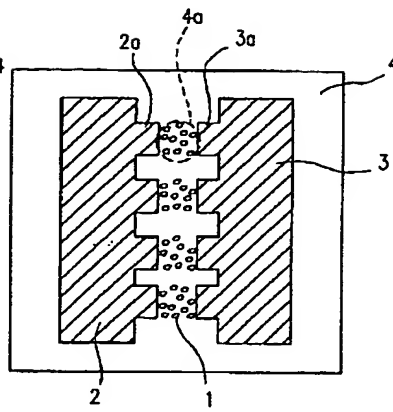
【図 6 A】



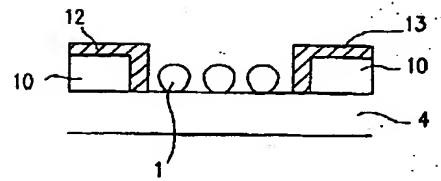
【図 5 A】



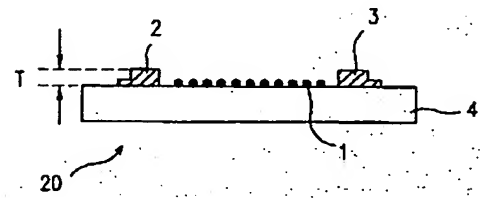
【図 5 B】



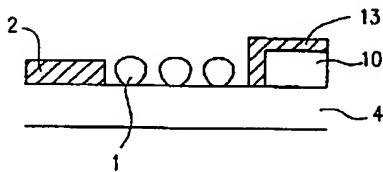
【図 6 B】



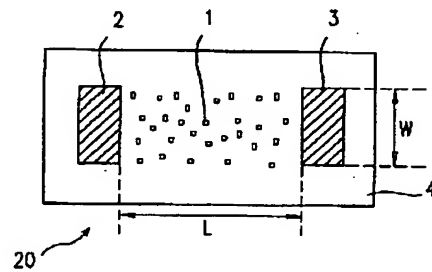
【図 7 B】



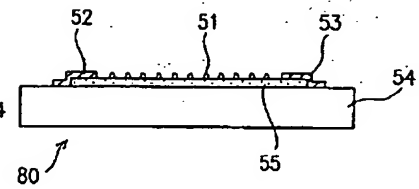
【図 6 C】



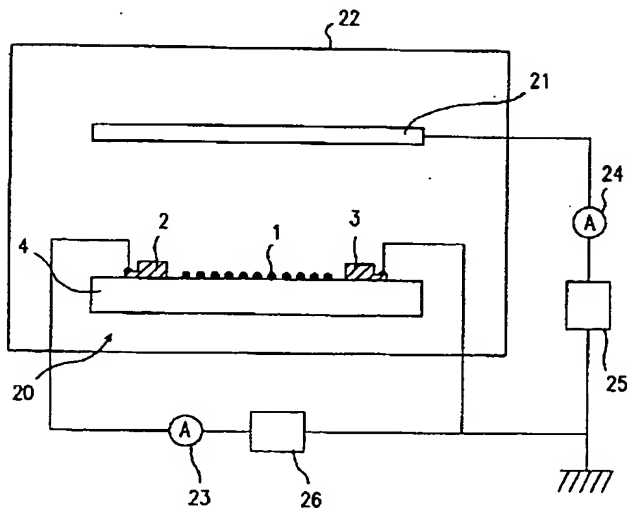
【図 7 A】



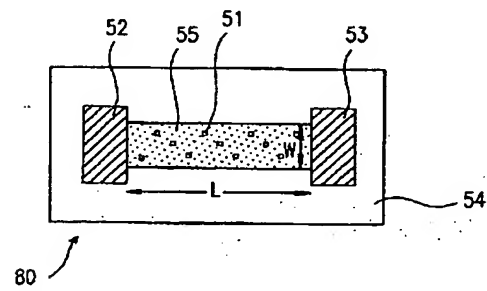
【図 9 B】



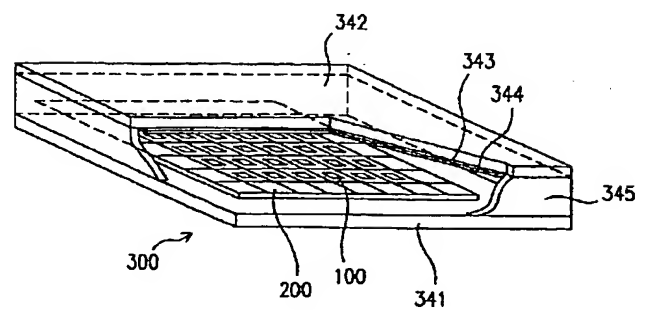
【図 8】



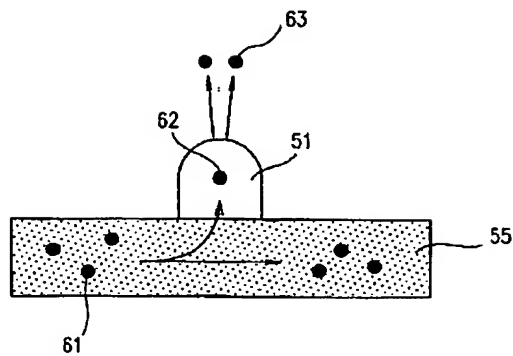
【図 9 A】



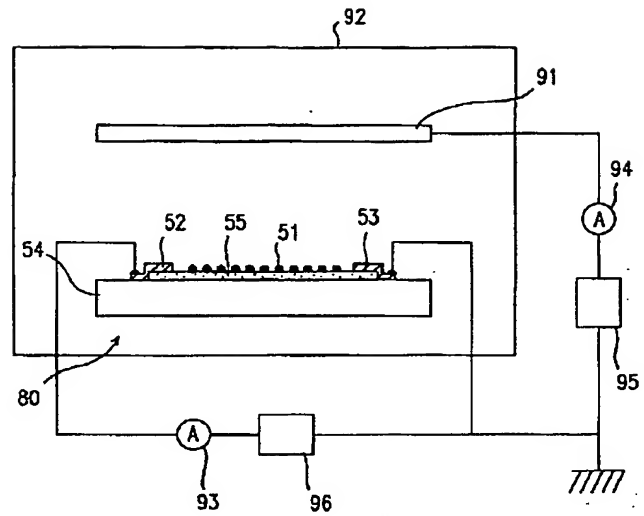
【図 1 3】



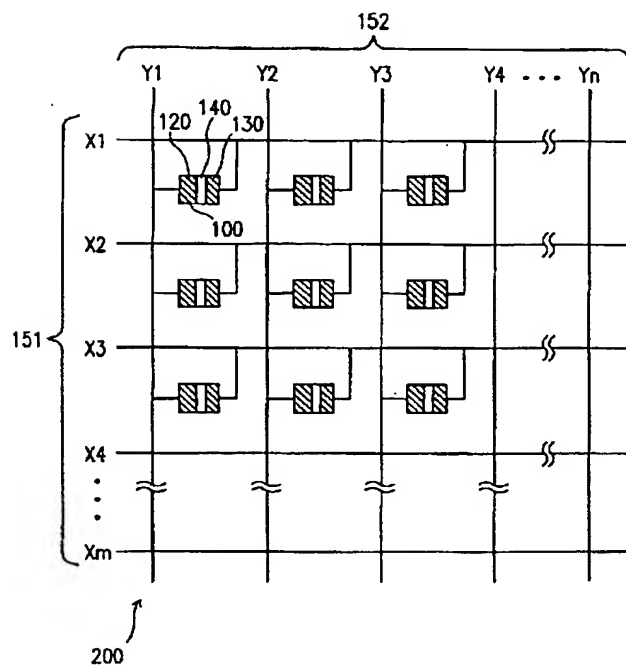
【図 1 0】



【図 1 1】



【図 1 2】



フロントページの続き

(72)発明者 出口 正洋
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 北畠 真
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内